PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-200684

(43)Date of publication of application: 18.07.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/14 C09K 11/06

(21)Application number: 11-044828

(71)Applicant: MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing:

23.02.1999 (72)Invento

(72)Inventor: UEDA HIDEAKI

HISAMITSU SATOSHI FURUKAWA KEIICHI

(30)Priority

Priority number: 10313046

Priority date: 04.11.1998

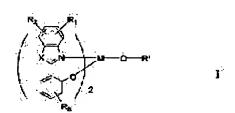
Priority country: JP

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an element presenting emission of high luminance and high efficiency by including an Al or Ga complex compound in an emission layer provided between a pair of electrodes or, at least, in one layer of a plurality of organic compound thin layers containing the emission layer.

SOLUTION: An Al or Ga complex compound expressed by formula I and/or formula II is included in the organic compound thin layer of an organic electroluminescence element. In formulas, R1 and R2 are each H, alkyl group, alkoxy group, or halogen atom and may form a ring; R3 is H, alkyl group, alkoxy group and aryl group; X is O, S, NR4 (R4 is H, an alkyl group, or an aryl group); R' is alkyl carbonyl group, aryl carbonyl group, heterocyclic group, etc.; R" is dicarbonyl polymethylene group or dicarbonyl arylene group, etc.; M is Al or Ga. By including the complex compound at least in one layer, the organic EL element having a low emission starting voltage and superior in durability is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-200684 (P2000-200684A)

(43)公開日 平成12年7月18日(2000.7.18)

(51) Int.Cl.7

識別割号

FΙ

テーマコート*(参考)

H05B 33/14

C09K 11/06

660

H 0 5 B 33/14

B 3K007

C 0 9 K 11/06

660

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 35 頁)

(21)出顧番号

特願平11-44828

(22) 出顧日

平成11年2月23日(1999.2.23)

(31)優先権主張番号 特願平10-313046

(32)優先日

平成10年11月4日(1998.11.4)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(71)出頭人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安士町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72)発明者 植田 秀昭

大阪府大阪市中央区安士町二丁目3番13号

大阪国際ピル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 久光 聡史

大阪府大阪市中央区安七町二丁目3番13号

大阪国際ピル ミノルタ株式会社内

(74)代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子

(57)【要約】

【課題】 均一な面発光を行い、発光強度が大きく、繰り返し使用時での安定性に優れた有機エレクトロルミネセンス素子を提供すること。

【解決手段】 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄層を備えた有機エレクトロルミネセンス素子において少なくとも一層が特定のA 1 またはG a 錯体化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄層を備えた有機エレクトロルミネセンス素子において少なくとも一層が下記化学式(I)で表されるAlまたはGa錯体化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子; 【化1】

$$\begin{pmatrix} R_2 & R_1 \\ X & N & M & O & -R' \end{pmatrix}$$

(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表し、 R_1 、 R_2 はそれらが結合するベンゼン環とともに縮合環を形成してもよい; R_3 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す;Xは酸素原子、硫黄原子または $N-R_4$ 基を表す(R_4 はアルキル基、アリール基または水素原子を表す);R' はそれぞれ置換基を有していてもよいアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルケニルカルボニル基、3-クマリンカルボニル基、アルケニルカルボニル基、3-クマリンカルボニル基、フェノキシフェニル基、フェニルチオフェニル基、アリール基または複素環式基を表す;MはA1またはG1 金属を表す)。

【請求項2】 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄層を備えた有機エレクトロルミネセンス素子において少なくとも一層が下記化学式(II)で表されるAlまたはGa錯体化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子; 【化2】

$$\begin{array}{c|c}
R_2 & R_1 \\
X & N & O \\
R_3 & & & \\
\end{array}$$

(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表し、 R_1 、 R_2 はそれらが結合するベンゼン環とともに縮合環を形成してもよい; R_3 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す;Xは酸素原子、硫黄原子または $N-R_4$ 基を表す(R_4 は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す);R' はジカルボニルポリメチレン基、ジカルボニルアリーレン基、ジカルボニルアルケニレン基、ジカルボニルアルキニレン基、ジカルボニル基、ジフェニルチオエーテル基、アリ

ーレン基、ポリメチレン基、ジアリーレン基、ジフェニルアルキレン基、ジカルボニルアラルキレン基、ジカルボニルアルキルエーテル基、ジカルボニルアルキルチオエーテル基を表す; MはAlまたはGa金属を表す)。 【請求項3】 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄層を備えた有機エレクトロルミネセンス素子において発光層が下記化学式(I)で表されるAlまたはGa錯体化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子;

【化3】

(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表し、 R_1 、 R_2 はそれらが結合するベンゼン環とともに縮合環を形成してもよい; R_3 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す;Xは酸素原子、硫黄原子またはアリール基を表す(R_4 は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す);R' はそれぞれ置換基を有していてもよいアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルケニルカルボニル基、3-クマリンカルボニル基、アルケニルカルボニル基、3-クマリンカルボニル基、フェノキシフェニル基、フェニルチオフェニル基、アリール基または複素環式基を表す;MはA1またはGa金属を表す)。

【請求項4】 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄層を備えた有機エレクトロルミネセンス素子において発光層が下記化学式(II)で表されるAlまたはGa錯体化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子;

【化4】

(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表し、 R_1 、 R_2 はそれらが結合するベンゼン環とともに縮合環を形成してもよい; R_3 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す;Xは酸素原子、硫黄原子または $N-R_4$ 基を表す(R_4 は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す);R' はジカルボニルポリメチレン基、

ジカルボニルアリーレン基、ジカルボニルアルケニレン基、ジカルボニルアルキニレン基、ジカルボニル基、ジフェニルチオエーテル基、アリーレン基、ポリメチレン基、ジアリーレン基、ジフェニルアルキレン基、ジカルボニルアラルキレン基、ジカルボニルアルキルエーテル基を表す;MはAlまたはGa金属を表す)。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、一対の電極間に発 光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄層を備え た有機エレクトロルミネセンス素子に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、情報機器の多様化に伴って、ブラウン管(CRT)より低消費電力で薄型の平面表示素子のニーズが高まっている。このような平面表示素子としては液晶、プラズマディスプレイ(PDP)等があるが、特に、最近は自己発光型で、表示が鮮明で視野角の広いエレクトロルミネセンス素子が注目されている。ここで、上記エレクトロルミネセンス素子と有機エレクトロルミネセンス素子と有機エレクトロルミネセンス素子に大別することができる。無機エレクトロルミネセンス素子は既に実用化され商品として市販されている。

【0003】しかしながら、上記無機エレクトロルミネセンス素子の駆動電圧は高電界の印加によって、加速された電子が発光中心に衝突して発光させるという、いわゆる衝突型励起発光であるため、100V以上の高電圧で駆動させる必要がある。このため、周辺機器の高コスト化を招来するという課題を有していた。また、青色発光の良好な発光体がないため、フルカラーの表示ができないという課題もあった。

【0004】これに対して、有機エレクトロルミネセンス素子は、電極から注入された電荷(正孔および電子)が発光体中で再結合して励起子を生成し、それが発光材料の分子を励起して発光するという、いわゆる注入型発光であるため低電圧で駆動することができる。しかも、有機化合物であるため、発光材料の分子構造を容易に変更することができ、任意の発光色を得ることができる。従って、有機エレクトロルミネセンス素子はこれからの表示素子として非常に有望である。

【0005】ここで、有機エレクトロルミネセンス素子は正孔輸送層と電子輸送性発光層の2層を備えた素子が、Tangと VanSlykeによって提案された(C. W. Tang and S. A. VanSlyke; App. Phys. Lett., 51 (1987) 913)。素子の構成は、ガラス基板上に形成した陰極、正孔輸送層、電子輸送性発光層、陰極であった。

【0006】上記素子では、正孔輸送層が陽極から電子 輸送性発光層へ正孔を注入する働きをするとともに、陰 極から注入された電子が正孔と再結合することなく陽極 へ逃げるのを防ぎ、電子輸送性発光層内へ電子を封じ込 める役割をも果たしている。このため、この正孔輸送層 による電子の封じ込め効果により、従来の単層構造の素 子に比べてより効率良く電子と正孔の再結合が起こり、 駆動電圧の大幅な低下が可能になった。

【0007】また、斎藤らは、2層構造の素子において、電子輸送層だけでなく、正孔輸送層も発光層と成り得ることを示した(C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito; Appl. Phys. Lett., 55 (1989)1489)。

【0008】2層構成の改良として正孔輸送層と電子輸送層の間に有機発光層が挟まれた3層構造の有機エレクトロルミネセンス素子を斎藤らが提案した(C. Adachi,S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito; Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988) L269)。これは、ガラス基板上に形成した陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極からなり、正孔輸送層が電子を発光層に封じ込める働きをするとともに、電子輸送層が正孔を発光層に封じ込める働きをするため発光効率がさらに向上した。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】このように有機エレクトロルミネセンス素子の発光効率を向上させるために層構成からの改良が行われてきたが、まだまだ、発光の高輝度化や高効率化が必要なのが現状である。また、有機エレクトロルミネセンス素子を長時間発光させるためには、より低電圧で低電流密度で発光させることが必要となってくる。

【0010】そこで、本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、高輝度で高効率な発光を呈する有機エレクトロルミネセンス素子を提供することを目的とする。

[0011]

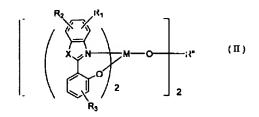
【課題を解決するための手段】本発明は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄層を備えた有機エレクトロルミネセンス素子において少なくとも一層が下記化学式(I)および/または下記化学式(II)で表されるAlまたはGa錯体化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子に関する;

【化5】

$$\begin{array}{c|c}
R_2 & R_1 \\
X & N & M & O & -R'
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_2 & M & O & -R' & (1) \\
R_3 & & & & & & \\
\end{array}$$

[化6]



(式中、R1、R2はそれぞれ水素原子、アルキル基、ア ルコキシ基またはハロゲン原子を表し、R1、R2はそれ らが結合するベンゼン環とともに縮合環を形成してもよ い;R₃は水素原子、アルキル基、アルコキシ基または アリール基を表す;Xは酸素原子、硫黄原子またはN-R₄基を表す(R₄は水素原子、アルキル基またはアリー ル基を表す); R'はそれぞれ置換基を有していてもよ いアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アル ケニルカルボニル基、3-クマリンカルボニル基、1. 3-ベンゾジオキソール-5-カルボニル基、フェノキ シフェニル基、フェニルチオフェニル基、アリール基ま たは複素環式基を表す; R'' はジカルボニルポリメチ レン基、ジカルボニルアリーレン基、ジカルボニルアル ケニレン基、ジカルボニルアルキニレン基、ジカルボニ ル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルチオエーテル 基、アリーレン基、ポリメチレン基、ジアリーレン基、 ジフェニルアルキレン基、ジカルボニルアラルキレン 基、ジカルボニルアルキルエーテル基、ジカルボニルア ルキルチオエーテル基を表す; MはAl またはGa金属 を表す)。

【0012】一般式(I)または(II)で表される特定のAlまたはGa錯体化合物は良好な青色~黄色発光体となる。これは、一般式(I)または(II)で表される特定の化合物の固体での蛍光の量子収率が高いためであると考えられる。また、一般式(I)または(II)で表される特定のAlまたはGa錯体化合物は電子輸送性が良好なため、電子輸送材料として電荷輸送層に含有することができる。

【0013】上記式(I) および(II) 中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ水素原子、アルキル基、例えばメチル基、エチル基あるいはプロピル基等、アルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基あるいはプロポキシ基等、またはハロゲン原子、例えばフッ素原子、塩素原子あるいは臭素原子等を表す。好ましくは水素原子、アルキル基またはハロゲン原子である。より好ましくは水素原子、メチル基または塩素原子である。さらにより好ましくは水素原子またはメチル基である。

【0014】 R_1 、 R_2 はそれらが結合するベンゼン環とともに縮合環、例えばナフタリン環あるいはフェナントリン環等、好ましくはナフタリン環を形成してもよい。【0015】 R_3 は水素原子、アルキル基、例えばメチル基、エチル基あるいはプロピル基等、アルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基あるいはプロポキシ基

等、またはアリール基、例えばフェニル基、トリル基あるいはナフチル基等を表す。好ましくは水素原子またはアリール基である。より好ましくは水素原子またはフェニル基である。さらにより好ましくは水素原子である。【0016】Xは酸素原子、硫黄原子またはN-R4基を表す。R4は水素原子、アルキル基、例えばメチル基、エチル基あるいはプロピル基等、またはアリール基、例えばフェニル基、トリル基あるいはナフチル基等を表す。好ましくは、水素原子、メチル基、フェニル基である。より好ましくは水素原子である。

【0017】一般式(I)中R'はアルキルカルボニル 基、例えばメチルカルボニル基、エチルカルボニル基、 プロピルカルボニル基、n-ブチルカルボニル基あるい は
もーブチルカルボニル基等、アリールカルボニル基、 例えばフェニルカルボニル基、ジフェニルカルボニル基 あるいはナフチルカルボニル基等、アルケニルカルボニ ル基、例えばビニルカルボニル基等、3-クマリンカル ボニル基、1,3-ベンゾジオキソール-5-カルボニ ル基、フェノキシフェニル基、フェニルチオフェニル 基、アリール基、例えばフェニル基、ジフェニル基ある いはナフチル基等、複素環式基、例えばピリミジル基、 ピリジル基、チエニル基、フリル基、オキサジアゾール 基、ベンゾオキサゾリル基、ジチエニル基を表す。好ま しいものは、アルキルカルボニル基、アリールカルボニ ル基、フェノキシフェニル基、アリール基、複素環式 基、3-クマリンカルボニル基または1,3-ベンゾジ オキソールー5ーカルボニル基である。より好ましく は、フェニル基、ジフェニル基、フェノキシフェニル 基、ナフチル基、メチルカルボニル基、t-ブチルカル ボニル基、フェニルカルボニル基、3-クマリンカルボ ニル基または1,3-ベンゾジオキソール-5-カルボ ニル基である。さらにより好ましくは、フェニル基、ジ フェニル基、メチルカルボニル基またはフェニルカルボ ニル基である。これらの基は置換基、例えばメチル基、 エチル基、プロビル基あるいはブチル基等のアルキル 基、フッ素原子、塩素原子あるいは臭素原子等のハロゲ ン原子、メトキシ基、エトキシ基あるいはプロポキシ基 等のアルコキシ基、フルオロアルキル基、例えばトリフ ルオロメチル基等、複素環式基、例えば置換基を有して いてもよいオキサジアゾール基またはニトロ基等を有し ていてもよい。好ましい置換基は塩素原子、メチル基、 tーブチル基、フルオロメチル基、メトキシ基または置 換基を有していてもよいオキサジアゾール基である。よ り好ましい置換基はメチル基またはトリフルオロメチル 基である。

【0018】MはAlまたはGa金属を表す。

【0019】一般式(II)中、R₁~R₄は一般式

(I)のそれと同義の基を意味するが、最も好ましくは $R_1 \sim R_a$ は水素原子である。

【0020】一般式(II)中、R''はジカルボニル

メチレン基、ジカルボニルエチレン基、ジカルボニルプ ロピレン基あるいはジカルボニルブチレン基等のジカル ボニルポリメチレン基、(o-、m-、p-)ジカルボ ニルフェニレン基、ジカルボニルビフェニレン基あるい はジカルボニルナフタレン基等のジカルボニルアリーレ ン基、ジカルボニルビニレン基、ジカルボニルブタジエ ン基あるいはジカルボニルペンタジエン基等のジカルボ ニルアルケニレン基、ジカルボニルエチン基、ジカルボ ニルブタンジイン基あるいはジカルボニルペンタジイン 基等のジカルボニルアルキニレン基、ジカルボニル基、 ジフェニルエーテル基、ジフェニルチオエーテル基、 (o-、m-、p-)フェニレン基等のアリーレン基、 メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のポリメチレ ン基、ジフェニレン等のジアリーレン基、ジフェニルメ チレン基、ジフェニルエチレン基あるいはジフェニルプ ロピレン基等のジフェニルアルキレン基、(oー、m -、p-) ジカルボニルキシリレン基等のジカルボニル アラルキレン基、ジカルボニルメチルエーテル基、ジカ ルボニルエチルエーテル基等のジカルボニルアルキルエ ーテル基、ジカルボニルメチルチオエーテル基等のジカ ルボニルアルキルチオエーテル基を表す。好ましくは、 ジカルボニルポリメチレン基、ジカルボニルアリーレン 基、ジカルボニルアルケニレン基、ジフェニルエーテル 基、アリーレン基、ジカルボニル基である。より好まし くは、ジカルボニルエチレン基、ジカルボニルエテニレ ン基、ジカルボニルプロピレン基、ジカルボニルビフェ ニレン基、ジカルボニルフェニレン基、ジフェニルエー テル基、ジカルボニル基、ジフェニレン基である。さら により好ましくはジカルボニルエチレン基、ジカルボニ ルエテニレン基またはジカルボニル基である。

【0021】本発明において使用する一般式(I)または(II)で表されるAIまたはGa錯体化合物としては、より具体的には以下のものが挙げられる。下記化合物は、本発明で使用する一般式(I)または(II)で表される化合物をそれらのものに限定する意図で例示するものではない。

【0022】 【化7】

【0023】 【化8】

!(6) 000-200684 (P2000-200684A)

【0024】 【化9】

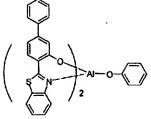
15

【0025】 【化10】 !(8) 000-200684 (P2000-200684A)

$$\begin{bmatrix}
\begin{pmatrix}
\downarrow \\
\downarrow \\
\downarrow \\
\downarrow \\
\downarrow \\
\downarrow \\
\downarrow
\end{pmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
\downarrow \\
\downarrow \\
\downarrow \\
\downarrow \\
\downarrow \\
\downarrow
\end{bmatrix}$$

【0026】 【化11】



[0030] 【化15】

【0032】 【化17】

48

49

【0034】 【化19】

•

61 (Ga-o-C

【0035】 【化20】

62

63

64

65

【0036】 【化21】

/6

77

78

79

【0038】 【化23】

[0039]

【化24】

$$\left[\begin{array}{c|c} & & & \\ & &$$

【0040】 【化25】

[0042] [化27]

100

104
$$\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 \\
0 & N & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C
\end{bmatrix}$$
2

105
$$\left[\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ \hline & & & \\ & & & \\ \end{array} \right]_2$$

[0043] [化28]

$$\begin{bmatrix} \begin{pmatrix} & & & \\$$

[0044] [化29]

【0045】 【化30】

【0047】 【化32】

[0048]

【化33】

[0049] [化34]

$$\begin{pmatrix}
\downarrow \\
0\\
N
\end{pmatrix}$$
Al—O—C
$$\downarrow 0$$

[0050] 【化35】

Al—o—s—s

142

143

144

(IN N A - 0 - 8)

145

| N - N | C₄H_B

【0051】 【化36】

【0052】なお、一般式(II)の各具体例においては、簡単のため化学式を途中で折り返した状態で記載してある。例えば、化合物(17)、化合物(68)は正

確にはそれぞれ下記の化学式となる。 【化37】

【化38】

80

【0053】本発明で使用される一般式(Ⅰ)または

(II)で表されるAlまたはGa錯体化合物は公知の

方法で容易に製造することができる。例えば、一般式 (II) で表される錯体化合物は以下に示すように、一般 式 (III) で表される錯体化合物を一旦形成させ、その 後、一般式 (IV) で表される化合物と反応させること によって製造することができる。また一般式 (II) で表される錯体化合物は以下に示すように、一般式 (III) で表される錯体化合物を一旦形成させ、その後、一般式 (V) で表される化合物と反応させることによって 製造することができる。

【化39】

$$\begin{pmatrix} R_2 & R_1 \\ X & N & Y \\ R_3 & & & \end{pmatrix}$$

(式中、R1、R2、R3、X、Mは式(I)または式(II)と同意義のものを表す;Yはアルコキシル基、ハロゲン原子 ヒドロキシル基またはイオン性基を表す;R'は式(I)と同意義のものを表す;R'は式(II)と同意義のものを表す)。式(I)および式(II)で示される錯体化合物を混合して用いてもよい。

【0054】図1~図4に本発明による有機エレクトロルミネセンス素子を模式的に示した。図1中、(1)は陽極であり、その上に、正孔注入輸送層(2)と有機発光層(3)および陰極(4)が順次積層された構成をとっており、有機発光層(3)に上記一般式(I)または一般式(II)で表されるAlまたはGa錯体化合物を含有する。

【0055】図2において、(1)は陽極であり、その上に、正孔注入輸送層(2)と有機発光層(3)、電子注入輸送層(5)および陰極(4)が順次積層された構成をとっており、有機発光層(3)または/および電子注入輸送層(5)に上記一般式(I)または一般式(II)で表されるAlまたはGa錯体化合物を含有する。【0056】図3において、(1)は陽極であり、その上に、有機発光層(3)と電子注入輸送層(5)および陰極(4)が順次積層された構成をとっており、有機発光層(3)または/および電子注入輸送層(5)に上記一般式(I)または一般式(II)で表されるAlまたはGa錯体化合物を含有する。

【0057】図4において、(1)は陽極であり、その上に、有機発光層(3)および陰極(4)が順次積層さ

れた構成をとっており、該有機発光層に有機発光材料 (6)と電荷輸送材料 (7)が含まれており、該有機発光材料または電荷輸送材料に上記一般式 (I)または一般式 (II)で表されるAlまたはGa錯体化合物を使用する。

【0058】上記構成の有機エレクトロルミネセンス素子は陽極(1)と陰極(4)がリード線(8)により接続され、陽極(1)と陰極(4)に電圧を印加することにより有機発光層(3)が発光する。

【0059】有機エレクトロルミネセンス素子の陽極(1)として使用される導電性物質としては、4eVよりも大きい仕事関数をもつものがよく、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、タングステン、銀、錫、金などおよびそれらの合金、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムおよびそれらの複合酸化物などの導電性金属化合物が用いられる。

【0060】陰極(4)を形成する金属としては、4e Vよりも小さい仕事関数を持つものがよく、マグネシウム、カルシウム、チタニウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ルテニウム、マンガン、それらの合金、およびそれらと他の金属との合金が用いられる。

【0061】有機エレクトロルミネセンス素子においては、発光が見られるように、少なくとも陽極(1)あるいは陰極(4)は透明電極にする必要がある。この際、陰極に透明電極を使用すると、透明性が損なわれやすいので、陽極を透明電極にすることが好ましい。

【0062】透明電極を形成する場合、透明基板上に、 上記したような導電性物質を用い、スパッタリング等の 手段やゾルゲル法あるいは樹脂等に分散させて塗布する 等の手段を用いて、所望の透光性と導電性が確保される ように形成すればよい。

【0063】透明基板としては適度の強度を有し、有機エレクトロルミネセンス素子作製時、蒸着等による熱に悪影響を受けず、透明なものであれば特に限定されないが、係るものを例示すると、ガラス基板、透明な樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエステル等を使用することも可能である。ガラス基板上に透明電極が形成されたものとしては、ITO、NESA等の市販品が知られているが、これらを使用してもよい。

【0064】上記電極を用いて図2の構成の有機エレクトロルミネセンス素子の作製を例示的に説明する。図2においては上記した陽極(1)上に正孔注入輸送層

(2)が形成された構成をしている。正孔注入輸送層

(2)は、正孔輸送材料を蒸着して形成してもよいし、 正孔輸送材料を溶解した溶液や適当な樹脂とともに、溶 解した液をディップコートやスピンコートして形成して もよい。 【0065】蒸着法で形成する場合、その厚さは、通常 1~500nmであり、塗布法で形成する場合は、5~ 1000nm程度に形成すればよい。形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり、発光効率が悪く有機エレクトロルミネセンス素子の劣化を招きやすい。また、膜厚が薄くなると発光効率はよくなるが、ブレイクダウンしやすくなり、有機エレクトロルミネセンス素子の寿命が短くなりやすい。

【0066】正孔注入輸送層に用いられる正孔輸送材料 としては、公知のものが使用可能で、例えばN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N' -ジフェニル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル) -1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン、N. N'ージフェニルーN, N'ービス(1ーナフチル)ー 1, 1'ージフェニルー4, 4'ージアミン、N, N' ージフェニルーN, N'ービス(2ーナフチル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-rhj+z(4-x+h)-1,1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'- - N'- N'- - N'- N1'-ビス(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミ ン、N, N'ージフェニルーN, N'ーピス(3ーメチ ルフェニル)-1,1'-ピス(3-メチルフェニル) -4, 4'-ジアミン、N, N'-ビス(N-カルバゾ リル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、 4, 4', 4"-トリス(N-カルバゾリル)トリフェ ニルアミン、N, N', N"-トリフェニル-N, $N', N" - h \cup J (3 - \lambda + \mu) - 1, 3,$ 5-トリ(4-アミノフェニル)ベンゼン、4,4', 4"-トリス(N, N', N"-トリフェニルーN, $N', N'' - h \cup J \subset (3 - \lambda + \mu) \supset h \cup J \subset J$ ニルアミン、N, N'ージフェニルーN, N'ービス (4-メチルフェニル)-1,1'-ビス(3-メチル フェニル) -4, 4' -ジアミン、N, N' -ジフェニ $N - N, N' - \forall Z (4 - x + y + y - z - z - y) - 1, 1'$ ービス(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンな どを挙げることができる。これらのものは2種以上を混 合して使用してもよい。

【0067】次に、正孔注入輸送層(2)の上に有機発光層(3)を形成する。有機発光層は上記一般式(I) または一般式(II)で表されるAlまたはGa錯体化合物を含有する。あるいは、後述する電子注入輸送層(5)に上記一般式(I)または一般式(II)で表される錯体化合物が用いられる場合は、有機発光層(3)には必ずしもこれらの錯体化合物を含有しなくてよく、従来公知の有機発光材料を用いて有機発光層を形成してもよい。

【0068】有機発光層は一般式(I)または一般式 (II)で表されるAlまたはGa錯体化合物の単層構 成でもよいし、発光の色、発光の強度等の特性を調整するために、多層構成としてもよい。また、2種以上の発 光物質を混合したり、発光層に他の発光物質をドープし てもよい。

【0069】有機発光層(3)は、一般式(I)または一般式(II)で表されるAlまたはGa錯体化合物を蒸着して形成してもよいし、該発光物質を溶解した溶液や適当な樹脂とともに、溶解した液をディップコートやスピンコートして形成してもよい。

【0070】蒸着法で形成する場合、その厚さは、通常 1~500nmであり、塗布法で形成する場合は、5~ 1000nm程度に形成すればよい。形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり、発光効率が悪く、電界発光素子の劣化を招きやすい。また、膜厚が薄くなると発光効率はよくなるが、ブレイクダウンしやすくなり、電界発光素子の寿命が短くなる。

【0071】有機発光層(3)の上に電子注入輸送層 (5)を形成する。電子注入輸送層に使用される電子輸 送材料としては、公知のものが使用可能で、例えば、2 - (4-ビフェニルイル) -5- (4-tert-ブチ ルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(1-t)+(1-t (μ) -1, 3, 4 - オキサジアゾール、1, 4 - ビス $\{2-(5-(4-tert-))\}$ 3,4-オキサジアゾリル〕}ベンゼン、1,3-ビス $\{2-(5-(4-tert-))\}$ 3,4-オキサジアゾリル〕}ベンゼン、4,4'-ビ ス {2-(5-(4-tert-ブチルフェニル) -1,3,4-オキサジアゾリル) トピフェニル、2-(4-ビフェニルイル)-5-(4-tert-ブチル フェニル) -1, 3, 4-4アジアゾール、2-(1-ナフチル) -5-(4-tert-ブチルフェニル) -1, 3, 4ーチアジアゾール、1, 4ービス {2-[5] $-(4-tert-7+\nu)-1, 3, 4-+$ アジアゾリル〕}ベンゼン、1,3-ビス(2-〔5-(4-tert-7+h7x-h)-1, 3, 4-47ジアゾリル〕}ベンゼン、4,4'ービス {2-〔5-(4-tert-7+h7x-h)-1, 3, 4-4ジアゾリル) トピフェニル、3-(4-ピフェニルイ ル) -4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェ (2.4 - 1.2) - 1.2 - 1.ル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェ ニル) -1, 2, 4-トリアゾール、1, 4-ビス (3) - [4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニ ル) ~1. 2. 4 - トリアゾリル] トベンゼン、1. 3 ービス {2-[4-フェニルー5-(4-tertーブ チルフェニル)-1,3,4-トリアゾリル〕トベンゼ ン、4,4'ーピス {2-(4-フェニルー5-(4 $tert-7+\nu7=-\nu)-1, 3, 4-\nu7$

ル) | ビフェニル、1,3,5-トリス {2-〔5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキ サジアゾリル) | ベンゼンなどが挙げることができる。 これらのものは、2種以上を混合して使用してもよい。 【0072】また、電子注入輸送層として本発明の一般 式(I)または(II)で表されるA1またはGa錯体 化合物を単独で用いてもよいし、他のものと混合して使 用してもよい。

【0073】次に、電子注入輸送層(5)の上に、前記 した陰極(4)を形成し、有機エレクトロルミネセンス 素子とする。

【0074】以上、陽極(1)上に正孔注入輸送層

- (2)、有機発光層(3)および電子注入輸送層
- (5)、陰極(4)を順次積層して有機エレクトロルミネセンス素子を作製する場合について説明したが、陽極(1)上に有機発光層(3)、電子輸送層(5)および陰極(4)を順次積層したり(図3)、陰極(4)上に、電子注入輸送層(5)、有機発光層(3)および陽極(1)を順次積層したり、陽極(1)上に正孔注入輸送層(2)、有機発光層(3)および陰極(4)を順次
- 積層したり(図1)、陰極(4)上に電子注入輸送層 (5)、有機発光層(3)および正孔注入輸送層
- (2)、陽極(1)を順次積層したりしてももちろん構わない。いずれの場合も図2について説明したのと同様にして各層を順次形成すればよい。さらに、正孔注入輸送層は、正孔注入機能と正孔輸送機能を分離して、正孔注入層と正孔輸送層の2層構成としても良い。電子注入機能と電子輸送機能を分離して、電子注入層と電子輸送層の2層構成としても良い。

【0075】図4に示したような単層構成の有機発光層を形成するためには、有機発光材料と電荷輸送材料とを 共蒸着法により混合形成してもよいし、有機発光材料と 電荷輸送材料とを溶解した溶液や適当な樹脂とともに溶 解した液を用いてディップコートやスピンコートするこ とにより形成してもよい。電荷輸送材料としては上述した電子輸送材料または正孔輸送材料が用いられ、これらは混合して用いてもよいし、同じ輸送性の材料を2種以上混合して用いてもよい。蒸着法で有機発光層を形成する場合、その厚さは通常5~200nmであり、塗布法で形成する場合、10~500nm程度に形成すればよい。塗布法の場合、混合して使用する樹脂としては、ポリビニルカルバゾールやポリビニルアセチレンのような光導電性樹脂を用いると特に良好な特性を得ることができる。

【0076】陰極と陽極にニクロム線、金線、銅線、白金線等の適当なリード線(8)を接続し、両電極間に適当な電圧(Vs)を印加することにより有機エレクトロルミネセンス素子は発光する。

【0077】本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は、各種の表示装置、あるいはディスプレイ装置等に適用可能である。

【0078】以下に実施例を記載し、本発明を説明する。

【0079】合成例1 (化合物(2)の合成)
アルミニウムトリイソプロポキシド0.51gを無水トルエン35mlに溶解させた後、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾール1.06gを無水トルエン15mlに溶解させた溶液を撹拌しながら混合した。混合後、60℃で30分反応させた。得られた溶液にp-フェニルフェノール0.85gを無水トルエン15mlに溶解させた溶液を滴下した。60℃で4時間撹拌を続け、その後、溶液を冷暗所に一晩放置した。溶剤を留去して濃縮後、粗結晶を沪別した。沪別物をジメチルホルムアミド(DMF)とエタノールの混合溶媒で再結晶精製し、0.83gの白色結晶を得た(収率53.9%)。この結晶を分析したところ、以下の結果を得た。

[0080]

分子式: A 1 (C₁₃H₈NO₂)₂C₁₂H₉O

計算值〔%〕 C:74.03%、H:4.06%、N:4.55%、

O:12.99%, A1:4.38%

分析值〔%〕 C:74.09%、H:4.03%、N:4.54%

O:12.96%, A1:4.38%

分子式の分析はCHN分析装置やEPMAを用いて行った。以下の合成例についても同様である。

【0081】合成例2 (化合物(34)の合成) アルミニウムトリイソプロポキシド0.51gを無水トルエン35mlに溶解させた後、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール1.41gを無水トルエン15mlに溶解させた溶液を撹拌しながら混合した。混合後、60℃で30分反応させた。得られた溶液にピバリン酸0.51g を無水トルエン15mlに溶解させた溶液を滴下した。60℃で4時間撹拌を続け、その後、溶液を冷暗所に一晩放置した。溶剤を留去して濃縮後、粗結晶を沪別した。沪別物をジメチルホルムアミド(DMF)とエタノールの混合溶媒で再結晶精製し、0.87gの白色結晶を得た(収率60.0%)。この結晶を分析したところ、以下の結果を得た。

[0082]

分子式: A I (C₁₃ H₈ NOS)₂ C₅ H₉ O₂

計算值(%) C:64.14%、H:4.31%、N:4.83%

O:11.03%, S:11.03%, A1:4.66%

分析値〔%〕 C:64.19%、H:4.25%、N:4.80%

O:11.06%, S:11.05%, A1:4.65%

【0083】合成例3 (化合物(35)の合成) アルミニウムトリイソプロポキシド1.02gを無水トルエン70mlに溶解させた後、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール2.82gを無水トルエン30mlに溶解させた溶液を撹拌しながら混合した。混合後、60℃で30分反応させた。得られた溶液にマレイン酸0.5%gを無水トルエン15mlに溶解させた溶液を滴下した。 60℃で4時間撹拌を続け、その後、溶液を冷暗所に一 晩放置した。溶剤を留去して濃縮後、粗結晶を沪別し た。沪別物をジメチルホルムアミド(DMF)とエタノ ールの混合溶媒で再結晶精製し、1.24gの白色結晶を得 た(収率46.3%)。この結晶を分析したところ、以下の 結果を得た。

[0084]

分子式: A 1₂ (C₁₃ H₈ NOS)₄ C₄ H₂ O₄

計算値〔%〕 C:62.68%、H:3.17%、N:5.22%

O:11.94%, S:11.94%, A1:5.04%

分析值 [%] C:62.82%、H:3.13%、N:5.18%

O:11.91%, S:11.95%, A1:5.01%

【0085】合成例4 (化合物(68)の合成) 硝酸ガリウム9水和物0.37gをエタノール水100ml に溶解させた後、シュウ酸(HOOCCOOH)9.9g と2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾール0.37gをエタノール100mlに溶解させた溶液を撹拌しながら混合した。混合後、28%アンモニア水を数ml滴下した。得られた溶液を室温で2時間撹拌を続けた。そ

の後、溶液を冷暗所に一晩放置した。粗結晶を沪別後、 沪別物をジメチルホルムアミド(DMF)とエタノール の混合溶媒で再結晶精製し、0.21gの灰白色結晶を得た (収率44.2%)。この結晶を分析したところ、以下の結 果を得た。

[0086]

分子式: Ga2(C13H8NO2)2C2O4

計算值〔%〕 C:60.67%、H:3.00%、N:5.24%

O:17.98%, Ga:13.11%

分析值〔%〕 C:60.75%、H:2.97%、N:5.24%

O:17.95%, Ga:13.09%

【0087】実施例1

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層としてN, N'ージフェニルーN, N'ービス(4ーメチルフェニル)ー1, 1'ービス(3ーメチルフェニル)ー4, 4'ージアミン化合物を蒸着により厚さ60nmの薄膜を形成した。その上に有機発光層として、化合物(1)を蒸着により60nmの厚さになるように薄膜を形成した。次に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0088】実施例2~4

実施例1において、化合物(1)を使用する代わりに、 化合物(2)、(4)、(8)に代えること以外は実施 例1と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子 を作製した。

【0089】実施例5

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層として、N,N'ージフェニルーN,N'ービス(1ーナフチル)ー1,1'ージフェニルー4,4'ージアミンを蒸着により、厚さ55nmの薄膜を形成した。その上に有機発光層として、化合物(14)を蒸着により60nmの厚さになるように薄膜を形成した。次に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸

着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0090】実施例6

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層として、N,N'ージフェニルーN,N'ービス (1ーナフチル)ー1,1'ージフェニルー4,4'ージアミンを蒸着により、厚さ55nmの薄膜を形成した。その上に有機発光層として、化合物(17)にルブレンを5重量%ドープさせたものを共蒸着により20nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0091】次に、電子輸送層として化合物(1)を蒸着により40nmの厚さになるように薄膜を形成した。次に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0092】実施例7~9

実施例6において、化合物(17)を使用する代わりに、化合物(21)、(26)、(33)に代えること以外は実施例6と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0093】実施例10

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入層

として、4、4、4、-トリス (N, N', N"-トリフェニルーN, N', N"-トリス (3-メチルフェニルーN, N', N"-トリス (3-メチルフェニル))トリフェニルアミンを蒸着により厚さ15 nmの薄膜を形成した。次に、正孔注入層の上に、正孔輸送層としてN, N'-ジフェニルーN, N'-ビス (4-メチルフェニル)-1,1'-ビス (3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンを蒸着により、厚さ45 nmの薄膜を形成した。その上に有機発光層として、化合物 (35)にルブレンを5重量%ドープさせたものを共蒸着により30 nmの厚さになるように薄膜を形成した。次に、電子輸送層として化合物 (31)を蒸着により30 nmの厚さになるように薄膜を形成した。次に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0094】実施例11~13

実施例10において、化合物(35)を使用する代わりに、化合物(41)、(51)、(56)に代えること以外は実施例10と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0095】実施例14

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸

次に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを 蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成し た。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子 を作製した。

【0098】評価

実施例1~17および比較例1で得られた有機エレクトロルミネセンス素子を、そのガラス基板上の透明電極を 陽極として、直流電圧を徐々に電圧を印加した時に発光

送層として、N, N'ージフェニルーN, N'ービス (4ーメチルフェニル)ー1, 1'ービス (3ーメチルフェニル)ー4, 4'ージアミン化合物を蒸着により厚さ60nmの薄膜を形成した。その上に有機発光層として、化合物 (57)を蒸着により60nmの厚さになるように薄膜を形成した。次に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0096】実施例15~17

実施例14において、化合物(57)を使用する代わりに、化合物(68)、(73)、(87)に代えること以外は実施例14と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0097】比較例1

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層としてN, N'ージフェニルーN, N'ービス(4ーメチルフェニル)ー1, 1'ービス(3ーメチルフェニル)ー4, 4'ージアミン化合物を蒸着により厚さ60nmの薄膜を形成した。その上に有機発光層として、化合物(A)を蒸着により60nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【化40】

を開始する電圧および最高発光輝度とその時の電圧を測定した。また、実施例1で得られた素子を、窒素ガス不活性雰囲気下で初期5mA/cm²で連続発光させて、その発光輝度の半減期(輝度が半分になるまでの時間)を測定したところ300時間であった。結果を表1にまとめて示す。

[0099]

【表1】

	免光開始電圧	最高発光輝度	最高発光輝度の電圧
	(v)	(cd/m²)	(V)
実施例 1	3. 5	11500	11. 5
実態例2	4. 0	12800	12.0
実ы例3	3. 0	10700	12. 0
実貨例 4	3. 6	9600	12.5
実施例5	4. 0	10500	12. 0
実施例6	3. 5	13450	1 2. 5
実施例7	3. 0	16700	12.5
実施例8	3. 5	17800	12.5
実施例9	3. 5	16500	13.0
実施例 10	3. 5	13850	12.5
実施例 11	3. 5	12700	12.5
突旋例 12	3. 0	15600	13. 0
実施例 13	3. 5	14300	12.5
実施例 14	3. 5	12500	12.0
実施例 15	3. 5	12700	12.5
突旋例 18	3. 0	11៦00	12. 0
実病例 17	3. 5	12100	12. 0
比較例1	4. 5	4100	13, 0

【0100】表1からわかるように、本実施例の有機エレクトロルミネセンス素子は低電位で発光を開始し、良好な発光輝度を示した。また、本実施例の有機エレクトロルミネセンス素子は出力低下が少なく、寿命の長い安定な発光を観測することができた。

【0101】本発明の有機エレクトロルミネセンス素子 は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するもの であり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、電 荷輸送材料、樹脂、電極材料等および素子作製方法に限 定されるものではない。

[0102]

【発明の効果】本発明により、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄層を備えた有機エレクトロルミネセンス素子において少なくとも一層に上記化学式(I)または(II)で表されるAlまたはGa錯体化合物を含有させることにより、発光輝度が大

きく発光開始電圧が低い、耐久性に優れた有機エレクトロルミネセンス素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略断面図。

【図2】 本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略断面図。

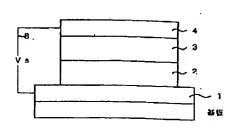
【図3】 本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略断面図。

【図4】 本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略断面図。

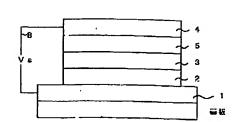
【符号の説明】

1:陽極、2:正孔注入輸送層、3:有機発光層、4: 陰極、5:電子注入輸送層、6:有機発光材料、7:電 荷輸送材料、8:リード線

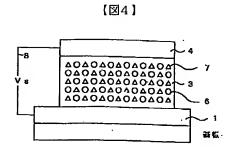
【図1】



[図2]



(\$5))00-200684 (P2000-200684A)



フロントページの続き

~ . S

(72)発明者 古川 慶一

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル ミノルタ株式会社内 Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB06 CA01 CA05 CB01 DA00 DB03 EB00 FA01 FA03